

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-001122

(43)Date of publication of application : 05.01.1990

---

(51)Int.Cl. H01L 21/31  
H01L 21/027

---

(21)Application number : 63-142124 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1988 (72)Inventor : MORITA KIYOKI  
ISHIHARA TAKESHI

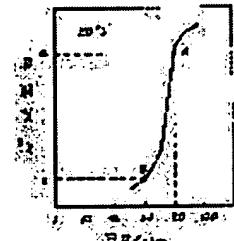
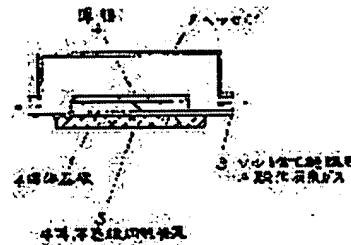
---

## (54) METHOD AND APPARATUS FOR FORMING THIN FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form a high-quality thin film by a method wherein a supercritical gas or a liquefied gas is brought into contact with a specimen substance, a desired substance is dissolved in the gas, a pressure and/or a temperature of the gas are changed and the substance dissolved in the gas is deposited on a substrate.

CONSTITUTION: A sol obtained by hydrolyzing an inorganic metal alkoxide such as tetraethyl silicate or the like by using an alcohol is brought into contact with carbon dioxide in a supercritical state and is dissolved in the carbon dioxide. A solubility of a gel is a g/l at a pressure of 80atm. and at a temperature of 50°C of the carbon dioxide. Then, supercritical carbon dioxide gas 3 containing the sol is introduced into a vessel 2 installed on a semiconductor substrate 1 ; its pressure is lowered to 55 to 65atm. inside the vessel 2. At this stage, the solubility of the gel at 60atm. is b g/l; when the pressure is lowered from 80atm. to 60atm., the sol at (a) to (b) g/l cannot be dissolved completely in the carbon dioxide, and is precipitated as an inorganic metal oxide; a thin film 4 can be formed on the substrate 1. Thereby, the high-quality thin film can be formed stably on the substrate 1.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-1122

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 01 L 21/31  
21/027識別記号 Z  
府内整理番号 6824-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)1月5日

7376-5F H 01 L 21/30 361 B  
7376-5F E

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全6頁)

## ⑮ 発明の名称 薄膜形成方法および薄膜形成装置

⑯ 特願 昭63-142124

⑰ 出願 昭63(1988)6月9日

⑱ 発明者 森田 清之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑲ 発明者 石原 健 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑳ 出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
 ㉑ 代理人 弁理士 中尾 敏男 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

薄膜形成方法および薄膜形成装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 超臨界ガス又は液化ガスを試料物質に接触させて所望の物質を前記ガス中に溶解させる工程と、前記ガスの圧力及び/または温度を変化させ、前記ガス中に溶解している物質を基板上に堆積させる工程とを備えてなることを特徴とする薄膜形成方法。

(2) 超臨界ガス又は液化ガスとして二酸化炭素を用いる特許請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。

(3) 超臨界ガス又は液化ガスが抽出助剤を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。

(4) 抽出助剤として有機溶剤を用いることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の薄膜形成方法。

(5) 試料物質として、レジストまたは有機シリコン化合物または有機金属化合物または金属ハロゲン化物を用いることを特徴とする特許請求の範囲

## 第1項記載の薄膜形成方法。

(6) 所望の物質を基板上に堆積させる工程中もしくは工程終了後に前記基板を加熱することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。

(7) 基板として半導体を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。

(8) 超臨界ガス又は液化ガス中に所望の物質を溶解させるためのベッセルと、前記ガス中に溶解されている物質を基板上に堆積させるためのベッセルを備え、2つのベッセルの温度及び圧力及びベッセル内を流れるガス流量をそれぞれ独立して制御することができるることを特徴とする薄膜形成装置。

(9) 超臨界ガス又は液化ガスに抽出助剤を含有させる装置をそなえてなる特許請求の範囲第8項記載の薄膜形成装置。

(10) 所望の物質を前記基板上に堆積させるためのベッセルに基板を加熱する装置をそなえてなる特許請求の範囲第8項記載の薄膜形成装置。

(11) 超臨界ガス又は液化ガスを循環させて使用で

きる機構をそなえてなる特許請求の範囲第8項記載の薄膜形成装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は基板上に薄膜を形成する方法及びそれに用いる装置に関するものであり、特に低温で高品質の薄膜を形成するのに好適な方法及び装置に関する。

#### 従来の技術

従来、低温で薄膜を形成する方法として、回転塗布法や吸着法が用いられていた。回転塗布法は、所望の物質を適当な溶媒中に溶解させた溶液を基板上に滴下する工程と、基板を自転させて溶液を基板上に均一に塗布する工程と、熱処理を加えて基板上から溶媒を離脱させる工程からなる。回転塗布法では、形成する薄膜の膜厚範囲が比較的広い。このため基板上のレジスト薄膜形成やスピンドルオングラス(SOG)薄膜の形成には回転塗布法がよく用いられる。吸着法は、所望の物質を液体上に展開する工程と、液体の表面圧一定の条件下

つき、製品の歩留まりを低下させる。よって、回転塗布法においては溶媒の選択が非常に重要であり、適当な溶媒が存在しないかぎりこの方法は用いることができない。よって、耐熱性などの問題でCVD法やスパッタ法では薄膜を形成できない物質で、しかも回転塗布法に用いる適当な溶媒が存在しない物質では薄膜を形成することができなかった。

また基板上に段差が存在する場合、回転塗布法によって形成された薄膜は段差の上部と下部で膜厚が異なる。第8図に、回転塗布法を用いて段差を有する半導体基板上にレジスト薄膜を形成した後の半導体基板の部分拡大断面図を示す。レジスト102は基板101の段差上部では薄く、段差下部では厚くなる。薄膜としてレジストを用いた場合、レジスト膜厚によってパターン形成時の最適露光量が異なり、最適露光量からずれると形成したパターンの寸法精度が低下する。よって基板上に段差が存在する場合、段差の上部と下部のどちらかの寸法が設計通りに形成されない。

で所望の物質を基板上に吸着させる工程とからなる。吸着法では分子レベルでの膜厚制御が可能である。このため、単分子薄膜の形成には吸着法がよく用いられる。ただし、薄膜形成速度が小さいために1000Å以上の膜厚の薄膜を堆積するのには不適当である。

#### 発明が解決しようとする課題

回転塗布法は簡単な装置を用いて基板上に薄膜を形成できる方法であるが、所望の物質を適当な溶媒に溶解する必要がある。溶媒は所望の物質を完全に溶解し、かつ熱処理によって基板上から離脱する必要がある。熱処理温度は前記物質が変質しない温度範囲内に限られるため、溶媒の離脱に要する温度が高い場合、形成した薄膜中に溶媒が残存する。薄膜中に溶媒が残存していると次工程以降において問題が生じ、製品の信頼性も低下する。一方溶媒の離脱に要する温度が非常に低い場合、所望の物質の入った溶液を基板上に滴下しただけで溶媒が離脱し、薄膜の膜厚制御が困難になる。薄膜の膜厚制御が困難になると薄膜の膜厚がばら

本発明者はこれらの欠点を鑑み種々考案した結果、本発明を完成するに至ったものである。

#### 課題を解決するための手段

本発明は、超臨界ガス又は液化ガスを試料物質に接触させて所望の物質を前記ガス中に溶解させる工程と、前記ガスの圧力及び/または温度を変化させ、前記ガス中に溶解している物質を基板上に堆積させる工程とを備えてなることを特徴とする薄膜形成方法と、超臨界ガス又は液化ガス中に所望の物質を溶解させるためのベッセルと、前記ガス中に溶解されている物質を基板上に堆積させるためのベッセルを備え、2つのベッセルの温度及び圧力及びベッセル内を流れるガスの流量をそれぞれ独立して制御することができることを特徴とする薄膜形成装置を提供するものである。

#### 作用

所望の物質を超臨界ガス又は液化ガス中に溶解させた後前記超臨界ガス又は液化ガスの圧力及び/または温度を変化させると、前記所望の物質の溶解度が低下するために前記物質が析出し、基板

上に薄膜として堆積する。ここで液化ガスとは、圧力-温度の状態図において飽和蒸気圧以上の中性状態にあり、大気圧下、常温ではガス状であるものをいう。超臨界ガスとは、圧力-温度の状態図において、超臨界温度以上、かつ、臨界圧以上の中性状態にあるものを言う。超臨界ガス又は液化ガスは圧力及び/または温度を変化させると気体となるため基板上から容易に離脱させることができる。よって、形成された薄膜中に超臨界ガス又は液化ガスの分子が残存することはない。また、超臨界ガス又は液化ガスの圧力及び/または温度変化速度を調節することによって基板上に均一に薄膜を形成することができる。さらに、本発明による方法を用いて形成した薄膜は基板上に段差が存在する場合でも膜厚は均一である。

本発明による方法を用いれば、回転塗布法を用いたとき問題となる薄膜中の溶媒の残存などがないため、極めて高品質の薄膜が形成可能となる。また、回転塗布法において適当な溶媒が存在しないために薄膜形成ができなかった物質でも薄膜に

気圧に降圧すると $a-b$  g/l のソルが二酸化炭素中に溶解しなくなり、無機金属酸化物として析出し、基板上に薄膜4が形成される。形成された薄膜4中には二酸化炭素等の溶媒は検出されなかった。

薄膜形成に用いる物質によっては二酸化炭素中に抽出助剤としてアルコールもしくは芳香族化合物等の有機溶剤を含有させることができるのである。第3図に、二酸化炭素中に抽出助剤としてアルコールを含有させたときの二酸化炭素の圧力と二酸化炭素に対するゲルの溶解度の関係を示す。第3図において、抽出助剤を含有していない二酸化炭素に対するゲルの溶解度は80気圧、60気圧のときそれぞれ $a$  g/l,  $b$  g/l である。よって、80気圧から60気圧に降圧したとき溶解しきれなくなるソルは $a-b$  g/l である。抽出助剤としてアルコールを含有させると、二酸化炭素に対するゲルの溶解度は80気圧、60気圧のときそれぞれ $c$  g/l,  $d$  g/l となり、80気圧から60気圧に降圧したとき溶解しきれなくなるソルは

することができる。

#### 実施例

以下、図面に基づいて本発明についてさらに詳しく説明する。

珪酸テトラエチルなどの無機金属アルコキシドをアルコールで加水分解してソルを得る。このソルを超臨界状態の二酸化炭素と接触させ、二酸化炭素中に溶解させる。二酸化炭素の圧力及び温度はそれぞれ75~100気圧、50~100℃が適当である。第2図に二酸化炭素の圧力と二酸化炭素に対するゲルの溶解度の関係を示す。二酸化炭素の圧力が80気圧、温度が50℃のとき、二酸化炭素に対するゲルの溶解度は $a$  g/l である。第1図に本実施例の工程における部分拡大断面図を示す。第1図において、ソルを含む超臨界二酸化炭素ガス3を半導体基板1の設置されたベッセル2内に導入する。次にソルを含む超臨界二酸化炭素ガス3をベッセル2内で55~66気圧に降圧する。第2図より、80気圧におけるゲルの溶解度は $b$  g/l である。よって、80気圧から60

$c-d$  g/l となる。よって二酸化炭素の圧力を降圧したとき溶解しきれなくなるソルの量が増加する( $c-d > a-b$ )ため、薄膜形成速度が上昇する。薄膜形成速度の上昇は処理時間を短縮させ、経費の節減にもなる。

上記方法で形成した薄膜が不安定な場合は、薄膜を基板上に堆積させる工程中もしくは工程終了後に基板を加熱することが薄膜を安定化するのに効果的である。本実施例においては、第1図において薄膜4を堆積後、半導体基板1をベッセル2に設置された半導体基板加熱装置5を用いて350℃に加熱することによって薄膜を安定させることができた。この加熱工程により、さらに信頼性の高い薄膜が得られる。

本実施例では、試料物質として無機金属アルコキシドをアルコールで加水分解して得たソルを用いたが、有機シリコン化合物や金属ハロゲン化物を用いてもよい。試料物質としてこれらを用いると、薄膜として有機シリコン薄膜や金属薄膜が得られる。本実施例では超臨界ガスとして二酸化炭

素を用いたが、基板及び形成したい物質の組み合わせに一番適当なガスを選択することができる。

上記のように、本発明による方法を用いると溶媒を含まない高品質の薄膜を低温で形成することができる。また、抽出助剤を用いることにより堆積速度を上昇させることができ、加熱工程を加えることにより、さらに信頼性の高い薄膜が得られる。

#### 実施例2

二酸化炭素を75～85気圧、50～150℃に保ち、超臨界状態にする。次に、実施例1と同様にして超臨界状態の二酸化炭素をレジストと接触させる。レジストは超臨界状態の二酸化炭素中に溶解する。第4図は、二酸化炭素の圧力と二酸化炭素に対するレジストの溶解度の関係を示す。80気圧においてレジストは0.1(g/8)溶解する。この超臨界ガスを半導体基板の設置されたペッセル内に導入する。超臨界ガスはペッセル内で55～60気圧に降圧される。第4図において、80気圧のときレジストは二酸化炭素中1.1(g/8)溶解

り、もう一つは超臨界状態の二酸化炭素を降圧させ溶解していた物質を基板上に析出させるための堆積用ペッセル22である。上記二つのペッセルは圧力調節器23を介して接続されている。第6図において試料物質24を溶解用ペッセル21内に設置し、薄膜を形成せたい基板25を堆積用ペッセル22内に設置する。次に超臨界流体29を溶解用ペッセル21内に導入する。超臨界流体29は実施例1と同様に試料物質24中の所望の物質を溶解する。次に超臨界流体29は圧力調節器23により降圧され、堆積用ペッセル22内に導かれる。このとき、堆積用ペッセル22内の圧力及び超臨界流体29の流量は薄膜堆積の最適条件となるよう圧力調節器23によって調節される。形成する薄膜26の物質によって、超臨界流体29を連続して流したほうがよいものと断続的に流したほうがよいものがある。超臨界流体29中に溶解していた物質は、溶解度が低下するために基板25上に析出し薄膜26を形成する。

溶解用ペッセル21の形状は、試料物質24中

解する。よって、80気圧から60気圧に降圧することにより0.1(g/8)のレジストが固体として析出し、半導体基板上に薄膜を形成する。第6図に、段差を有する半導体基板上に本方法を用いてレジスト薄膜を形成した後の半導体基板の部分拡大断面図を示す。形成されたレジスト薄膜12の膜厚は半導体基板11の凹部においても凸部においても均一である。よってこのレジストを用いてパターンを形成すると、半導体基板11上全面で最適露光が可能ため、パターンの寸法精度が向上する。

よって本発明による方法を用いると、段差を有する半導体基板上にレジスト薄膜を均一に形成することができ、ひいては寸法精度の高いパターンを形成することができる。

#### 実施例3

第5図に、本発明による薄膜形成装置の一実施例の構成を示す。本装置は2つのペッセルを備えている。一つはレジストを超臨界状態の二酸化炭素中に溶解させるための溶解用ペッセル21であ

の所望の物質が超臨界流体29中に溶解しやすい形状ならどのような形でもよい。堆積用ペッセル22の形状は、形成する薄膜26の均一性がよい形状ならどのような形でもよい。

実施例1より、試料物質によっては超臨界流体29中に抽出助剤を含有させることができ有效である。この場合には第5図に示す位置に抽出助剤添加装置27を設置する必要がある。また、形成された薄膜に熱処理を加えるために第6図に示すように堆積用ペッセル22に基板加熱装置28を設置してもよい。

本発明による装置を用いると、溶解用ペッセル及び堆積用ペッセル内の条件をそれぞれ独立に最適化でき、超臨界流体を連続して流すか断続的に流すかも物質に応じて選択することができる。よって、均一な薄膜を安定して形成することが可能となる。

#### 実施例4

第7図に、本発明による薄膜形成装置の一実施例の構成を示す。本装置は実施例3と同様に、溶

解用ベッセル31と堆積用ベッセル32の2つのベッセルを備えている。上記二つのベッセルは圧力調節器33を介して接続されている。第6図において、表面にレジスト薄膜38を形成した半導体基板34を溶解用ベッセル31内に設置し、薄膜を形成させたい基板36を堆積用ベッセル32内に設置する。次に超臨界流体39を溶解用ベッセル31内に導入する。超臨界流体39は実施例1と同様に半導体基板34上のレジスト38を溶解する。超臨界流体39は圧力調節33により降圧され、堆積用ベッセル32内に導かれる。このとき、堆積用ベッセル32内の圧力及び超臨界流体39の流量はレジスト薄膜堆積の最適条件となるよう圧力調節器33によって調節される。超臨界流体39中に溶解していたレジストは、超臨界流体に対する溶解度が低下するために半導体基板36上に析出し、レジスト薄膜37を形成する。堆積用ベッセル32から流出した超臨界流体39は加圧器38により加圧され、再度溶解用ベッセル31に導かれる。

の圧力と二酸化炭素に対するゲルの溶解度の関係、第4図は二酸化炭素の圧力と二酸化炭素に対するレジストの溶解度の関係、第5図は本発明にかかる薄膜形成方法を用いて段差を有する半導体基板上にレジスト薄膜を形成した後の半導体基板の部分拡大断面図、第6図及び第7図は本発明にかかる薄膜形成装置の一実施例の構成、第8図は回転塗布法を用いて段差を有する半導体基板上にレジスト薄膜を形成した後の半導体基板の部分拡大断面図である。

1 ……半導体基板、2 ……ベッセル、3 ……ゾルを含む超臨界二酸化炭素ガス、4 ……基板、5 ……半導体基板加熱装置、11 ……半導体基板、12 ……レジスト薄膜、21 ……溶解用ベッセル、22 ……堆積用ベッセル、23 ……圧力調節器、24 ……試料物質、25 ……基板、26 ……薄膜、27 ……抽出助剤添加装置、28 ……基板加熱装置、29 ……超臨界流体、31 ……溶解用ベッセル、32 ……堆積用ベッセル、33 ……圧力調節器、34 ……半導体基板、35 ……レジスト薄膜、

本発明による装置を用いると、半導体基板34上のレジスト薄膜35の除去と半導体基板36上のレジスト薄膜37の形成を同時にを行うことができる。このため、レジストを再生使用することが可能となり、経費の節減になる。また、堆積に用いた超臨界流体39も循環使用することで経費の節減となる。

#### 発明の効果

本発明による方法及び装置を用いると、溶媒を含まない高品質の薄膜を基板上に安定して形成することができる。また、従来の方法では形成できなかった、あるいは形成が困難であった物質も薄膜に形成することができる。よって、その実用的効果は大きい。

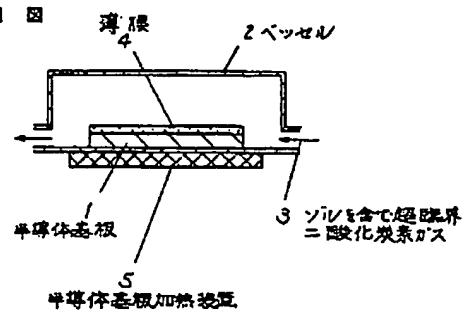
#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明にかかる薄膜形成方法を用いた一実施例の工程における部分拡大断面図、第2図は二酸化炭素の圧力と二酸化炭素に対するゲルの溶解度の関係、第3図は二酸化炭素中に抽出助剤としてアルコールを含有させたときの二酸化炭素

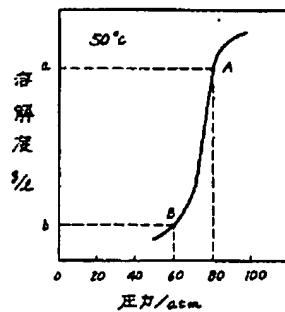
36 ……半導体基板、37 ……レジスト薄膜、  
38 ……加圧器、39 ……超臨界二酸化炭素ガス、  
101 ……基板、102 ……レジスト薄膜。

代理人の氏名 千理士 中尾 敏男 母か1名

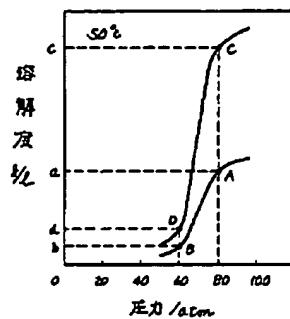
第1図



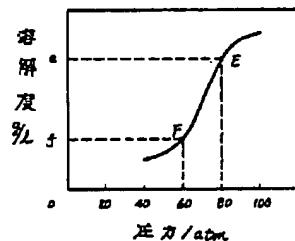
第2図



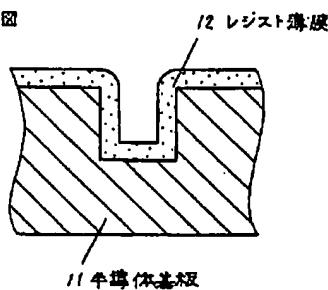
第3図



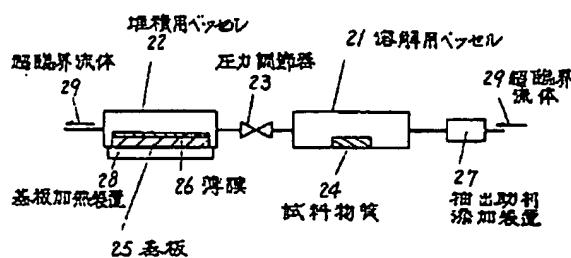
第4図



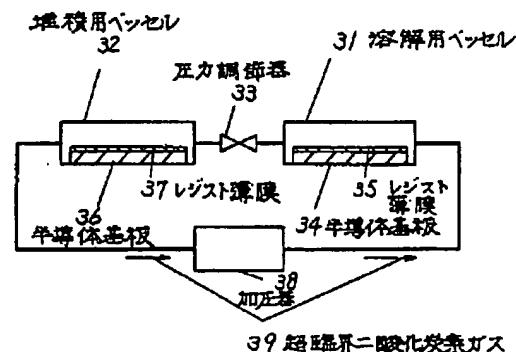
第5図



第6図



第7図



第8図

